

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006410

International filing date: 25 March 2005 (25.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-090240
Filing date: 25 March 2004 (25.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 02 June 2005 (02.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2004年 3月25日

出願番号 Application Number: 特願2004-090240

パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

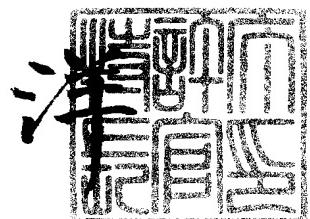
出願人 Applicant(s): 新日本石油株式会社

J P 2004-090240

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2005年 5月20日

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 04-0005
【提出日】 平成16年 3月 25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C10M111/00
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内
【氏名】 三本 信一
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内
【氏名】 秋山 英治
【特許出願人】
【識別番号】 000004444
【氏名又は名称】 新日本石油株式会社
【代理人】
【識別番号】 100088155
【弁理士】
【氏名又は名称】 長谷川 芳樹
【選任した代理人】
【識別番号】 100092657
【弁理士】
【氏名又は名称】 寺崎 史朗
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 014708
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

鉛油、油脂及び合成油から選ばれる少なくとも1種の基油と、リン含有カルボン酸化合物と、分散型粘度指数向上剤と、を含有することを特徴とする潤滑油組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】潤滑油組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は潤滑油組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近時、油圧作動システムはますます高性能化されており、高速度、高精密な制御を行うためにスプール弁などの弁により油圧システムの流量、方向などを制御するケース、更にはサーボバルブを装着するケースが多くなっている。このようなスプール弁やサーボバルブの性能は、油圧作動油中にスラッジが発生すると大幅に低下してしまうため、近年の高性能化されたシステムに利用される油圧作動油には、優れた耐摩耗性と同時に、スラッジを生成させないスラッジレスの油圧作動油が強く求められるようになっている。

【0003】

その一方で、省エネルギー法の改正により、エネルギー管理指定工場に指定された工場では、エネルギー削減が必須項目となり、毎年数値目標を決めて省エネルギーを実行することが必要となっている。そして、かかる省エネルギー化の一環として、工場内で広く使用されている油圧作動装置における稼動モーターの消費電力の削減が重要な課題となっている。そのため、油圧作動油には、省エネルギー化の観点からもその特性の改善が求められている。

【0004】

このような背景の下、上記の要求に応えるために新規な油圧作動油の開発が進められている。例えば、従来、油圧作動油の摩耗防止剤としてはジチオリン酸亜鉛（ZnDTP）等の亜鉛系摩耗防止剤が広く用いられているが、亜鉛系摩耗防止剤の使用はスラッジの発生の原因となり得る。また、ZnDTP等の使用による摩耗防止効果は金属表面へのリン酸鉄等の硬い被膜の形成によるものであるが、その被膜の形成により摺動部位の摩擦係数が上昇するため、省エネルギーの観点からは好ましいとは言えない。そこで、非亜鉛系摩耗防止剤を用いた油圧作動油の検討がなされており、例えば、スラッジの発生を防止しつつ耐摩耗性を確保することを目的として、ZnDTPの代わりに、芳香族リン酸エステル、亜リン酸エステル及びそのアミン塩、チオホスフェート、 β -ージチオホスフォリル化プロピオン酸化合物などの非亜鉛系摩耗防止剤を配合した非亜鉛系油圧作動油の使用が提案されている。（例えば特許文献1～3を参照）。

【特許文献1】特開平10-67993号公報

【特許文献2】特開平11-217577号公報

【特許文献3】特開2002-265971号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、本発明者らの検討によれば、上記従来の非亜鉛系潤滑油組成物であっても、スラッジ抑制性、耐摩耗性及び摩擦特性の全てを十分に達成することはできず、油圧作動システムの高性能化及び省エネルギー化に対応可能な油圧作動油としては未だ改善の余地がある。例えば、芳香族リン酸エステル等のリン系摩耗防止剤を用いてZnDTPと同程度の耐摩耗性を得るためにには、その添加量を増大させる必要があるため、摩擦係数が高くなりやすく、スラッジ抑制性の点でも有利ではない。また、チオホスフェート、 β -ージチオホスフォリル化プロピオン酸化合物などの硫黄含有リン化合物は、芳香族リン酸エステルに比べて耐摩耗性及び摩擦特性の点で有効であるが、スラッジ抑制性の点で不十分である。

【0006】

なお、スラッジを抑制する手段としては、上記以外に、コハク酸イミド等の無灰系分散剤、カルシウムスルホネート等の金属系清浄剤などを油圧作動油に添加する方法などが

ある。しかし、使用時に水混入の恐れのある油圧作動油には良好な水分離性が要求されるため、水分離性能に悪影響を及ぼすコハク酸イミドやカルシウム・スルホネート等の使用は根本的な解決策とはなり得ない。

【0007】

また、省エネルギー化の手段としては、油圧作動油を低粘度化する方法がある。しかし、油圧作動油の低粘度化は油圧ポンプの容積効率の低下を伴うため、装置全体の効率向上には必ずしもつながらない。

【0008】

本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、スラッジ抑制性、耐摩耗性及び摩擦特性の全てを高水準でバランスよく達成することができ、更には水分離性にも優れる潤滑油組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、リン含有カルボン酸化合物を分散型粘度指数向上剤と共に所定基油に含有せしめた潤滑油組成物により上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

すなわち、本発明の潤滑油組成物は、鉱油、油脂及び合成油から選ばれる少なくとも1種の基油と、リン含有カルボン酸化合物と、分散型粘度指数向上剤と、を含有することを特徴とする。

【0011】

本発明の潤滑油組成物によれば、リン含有カルボン酸化合物と分散型粘度指数向上剤とを併用することで、これらの相乗作用により、水分離性を十分に維持しつつ、高温、高圧下であっても十分な耐摩耗性あるいは更に摩擦特性を発揮することができ、また、使用時間が長期に及んでもスラッジの発生を十分に抑制することができるようになる。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、スラッジ抑制性、耐摩耗性及び摩擦特性の全てを高水準でバランスよく達成することができ、更には水分離性にも優れる潤滑油組成物が実現可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0014】

本発明の潤滑油組成物は、鉱油、油脂及び合成油から選ばれる少なくとも1種の基油と、(A) リン含有カルボン酸化合物と、(B) 分散型粘度指数向上剤と、を含有する。

【0015】

本発明で用いられる基油のうち、鉱油としては、原油を常圧蒸留および減圧蒸留して得られた潤滑油留分に対して、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理などの1種もしくは2種以上の精製手段を適宜組み合わせて適用して得られるパラフィン系またはナフテン系などの鉱油を挙げることができる。また、油脂としては、例えば、牛脂、豚脂、ひまわり油、大豆油、菜種油、米ぬか油、ヤシ油、パーム油、パーム核油、あるいはこれらの水素添加物等が挙げられる。

【0016】

また、合成油としては、例えば、ポリ α -オレフィン（エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー、およびこれらの水素化物等）、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、モノエステル（ブチルステアレート、オクチルラウレート）、ジエステル（ジトリデシルグルタレート、ジ-2-エチルヘキシリアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ-2-エチルヘキシリセバケート等）、ポリエステル（トリメリット酸エステル等）、ポリオールエステル（トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネット、ペン

タエリスリトールー2—エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネット等)、ポリオキシアルキレングリコール、ポリフェニルエーテル、ジアルキルジフェニルエーテル、リン酸エステル(トリクレジルホスフェート等)、含フッ素化合物(バーフルオロポリエーテル、フッ素化ポリオレフィン等)、シリコーン油等が例示できる。本発明の潤滑油組成物の基油としては、上記した基油を単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせてもよい。

【0017】

上記の基油の中でも、より優れたスラッジ抑制性が得られる点から、水素化分解処理が施された鉱油を用いることが好ましい。

【0018】

本発明で用いられる基油の動粘度は、特に限定されないが、摩擦特性、冷却性(熱除去性)に優れ、かつ攪拌抵抗による摩擦ロスが少ない等の点から、通常、40℃における動粘度は、好ましくは5~1,000mm²/s、より好ましくは7~500mm²/s、更に好ましくは10~200mm²/sである。また、基油の粘度指数は、特に制限されないが、高温における油膜低下の抑制等の点から、好ましくは80~500、より好ましくは100~300である。さらにその流動点も任意であるが、冬期におけるポンプ始動性等の点から、通常、その流動点は、好ましくは-5℃以下、より好ましくは-15℃以下である。

【0019】

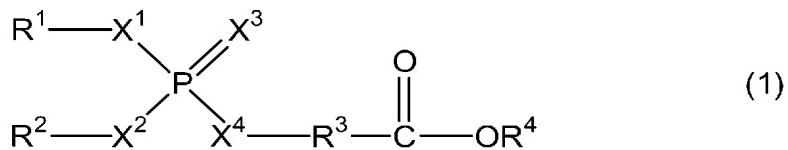
また、(A) リン含有カルボン酸化合物としては、同一分子中にカルボキシル基とリン原子の双方を含んでいればよく、その構造は特に制限されない。しかしながら、耐摩耗性及びスラッジ抑制性、あるいは更に摩擦特性の点から、ホスフォリル化カルボン酸が好ましい。

【0020】

ホスフォリル化カルボン酸としては、例えば下記一般式(1)で表される化合物が挙げられる。

【0021】

【化1】

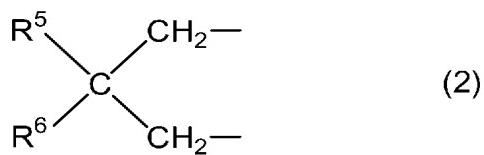


[式(1)中、R¹及びR²は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1~30の炭化水素基を示し、R³は炭素数1~20のアルキレン基を示し、R⁴は水素原子又は炭素数1~30の炭化水素基を示し、炭素数X¹、X²、X³及びX⁴は同一でも異なっていてもよく、それぞれ酸素原子又は硫黄原子を示す。]

一般式(1)中、R¹及びR²はそれぞれ水素原子又は炭素数1~30の炭化水素基を表す。炭素数1~30の炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、ビシクロアルキル基、トリシクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アルキルビシクロアルキル基、アルキルトリシクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、ビシクロアルキルアルキル基、トリシクロアルキルアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。また、R¹とR²が結合して下記一般式(2)で表される2価の基を形成してもよい。なお、当該2価の基の2個の結合手はそれぞれX¹、X²と結合するものである。

【0022】

【化2】



【式(2)中、R⁵及びR⁶は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、R⁵及びR⁶の双方がメチル基であることが好ましい。】

R¹及びR²としては、これらの中でもアルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、トリシクロアルキルアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、R¹とR²とが結合した上記一般式(10)で表されるような2価の基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましい。

【0023】

R¹、R²としてのアルキル基は直鎖状又は分枝状のいずれであってもよい。また、当該アルキル基の炭素数は1～18であることが好ましい。このようなアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、3-ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペントデシル基、ヘキサデシル基、ヘptaデシル基、オクタデシル基、2-エチルブチル基、1-メチルフェニル基、1,3-ジメチルブチル基、1,1,3,3-テトラメチルブチル基、1-メチルヘキシル基、イソヘプチル基、1-メチルヘプチル基、1,1,3-トリメチルヘキシル基及び1-メチルウンデシル基などが挙げられる。これらの中でも炭素数3～18のアルキル基が好ましく、炭素数3～8のアルキル基がより好ましい。

【0024】

R¹、R²としてのシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基又はシクロドデシル基などが挙げられる。これらの中でも、炭素数5又は6のシクロアルキル基(シクロペンチル基及びシクロヘキシル基)が好ましく、とりわけシクロヘキシル基が好ましい。

【0025】

R¹、R²としてのシクロアルキルアルキル基としては、シクロアルキルメチル基が好ましく、炭素数6又は7のシクロアルキルメチル基がより好ましく、シクロペンチルメチル基及びシクロヘキシルメチル基が特に好ましい。

【0026】

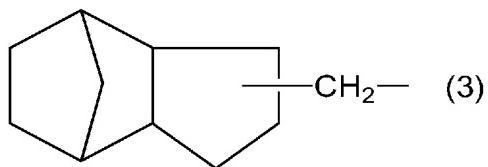
R¹、R²としてのビシクロアルキルアルキル基としては、ビシクロアルキルメチル基が好ましく、炭素原子数9～11のビシクロアルキルメチル基がより好ましく、デカリニルメチル基が特に好ましい。

【0027】

R¹、R²としてのトリシクロアルキルアルキル基としては、トリシクロアルキルメチル基が好ましく、炭素原子数9～15のトリシクロアルキルメチル基がより好ましく、下記式(3)又は(4)で表される基が特に好ましい。

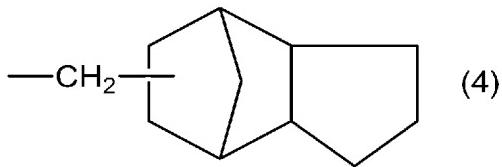
【0028】

【化3】



【0029】

【化4】



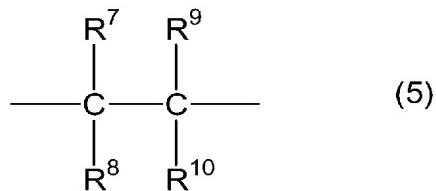
R^1 、 R^2 としてのアリール基及びアルキルアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、ビニルフェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、第三ブチルフェニル基、ジー第三ブチルフェニル基、2, 6-ジー-tert-ブチル-4-メチルフェニル基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数6～15のアリール基及びアルキルアリール基が好ましい。

【0030】

R^3 は炭素数1～20のアルキレン基を示す。かかるアルキレン基の炭素数は、好ましくは1～10、より好ましくは2～6、さらに好ましくは3～4である。また、このようなアルキレン基としては、下記一般式(5)で表されるものが好ましい。

【0031】

【化5】



一般式(5)中、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～4の炭化水素基を示し、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} の炭素数の合計は6以下である。また、好ましくは、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は同一でも異なっていてもよく、それ水素原子又は炭素数1～3の炭化水素基を示し、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} の炭素数の合計は5以下である。さらに好ましくは、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は同一でも異なっていてもよく、それ水素原子又は炭素数1又は2の炭化水素基を示し、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} の炭素数の合計は4以下である。特に好ましくは、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は同一でも異なっていてもよく、それ水素原子又は炭素数1～2の炭化水素基を示し、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} の炭素数の合計は3以下である。最も好ましくは、 R^9 又は R^{10} のいずれかがメチル基であり残りの3基が水素原子である。

【0032】

また、一般式(1)中の R^4 は、水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を示す。かかる炭化水素基としては、 R^1 及び R^2 の説明において例示された炭化水素基が挙げられる。耐摩耗性の点からは、 R^4 が水素原子であることが好ましい。

【0033】

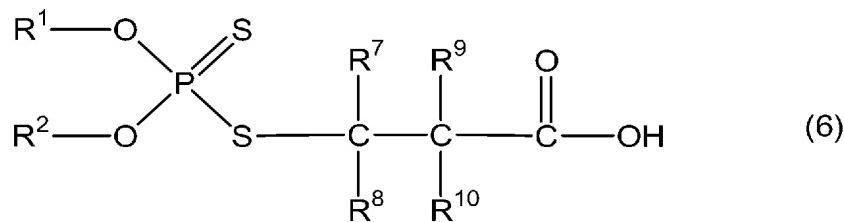
また、一般式(1)中のX¹、X²、X³及びX⁴は同一でも異なっていてもよく、それぞれ酸素原子又は硫黄原子を示す。耐摩耗性の点からは、X¹、X²、X³又はX⁴のうち1つ以上が硫黄原子であることが好ましく、2つ以上が硫黄原子であることがより好ましく、2つが硫黄原子であり且つ残りの2つが酸素原子であることがさらに好ましい。この場合、X¹、X²、X³又はX⁴のうちいずれかが硫黄原子であるかは任意であるが、X¹及びX²が酸素原子であり且つX³及びX⁴が硫黄原子であることが好ましい。

【0034】

以上、一般式(1)中の各基について説明したが、より耐摩耗性及び摩擦特性に優れることから、下記一般式(6)で表されるβ-ジチオホスフォリル化プロピオン酸が好ましく使用される。

【0035】

【化6】



【式(6)中、R¹、R²はそれぞれ式(1)中のR¹、R²と同一の定義内容を示し、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰はそれぞれ(5)中のR⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰と同一の定義内容を示す。】

本発明の潤滑油組成物におけるリン含有カルボン酸化合物の含有量は特に制限されないが、組成物全量基準で、好ましくは0.001～1質量%、より好ましくは0.002～0.5質量%である。リン含有カルボン酸化合物の含有量が前記下限値未満では耐摩耗性及び摩擦特性の向上効果が不十分となる傾向にある、一方、前記上限値を超えるとスラッジ抑制性が低下する傾向にある。なお、一般式(1)で表されるホスフォリル化カルボン酸のうち、R⁴が水素原子である化合物(一般式(6)で表されるβ-ジチオホスフォリル化プロピオン酸を含む)の含有量については、好ましくは0.001～0.1質量%、より好ましくは0.002～0.08質量%、更に好ましくは0.003～0.07質量%、一層好ましくは0.004～0.06質量%、特に好ましくは0.005～0.05質量%である。当該含有量が0.001未満の場合は耐摩耗性及び摩擦特性の向上効果が不十分となる傾向にあり、一方、0.1質量%を超えるとスラッジ抑制性が低下する傾向にある。

【0036】

(B) 分散型粘度指数向上剤としては、潤滑油の分散型粘度指数向上剤として用いられる任意の化合物が使用可能であるが、例えば、エチレン性不飽和結合を有する含窒素モノマーを共重合成分として含む共重合体が好ましい。より具体的には下記一般式(7)、(8)又は(9)で表される化合物から選ばれる1種又は2種以上のモノマー(以下、「モノマー(B-1)」といふ)と、下記一般式(10)又は(11)で表される化合物から選ばれる1種又は2種以上のモノマー(以下、「モノマー(B-2)」といふ)との共重合体が好ましい。

【0037】

【化7】



【式中、 R^{11} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{12} は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基を示す。】

【0038】

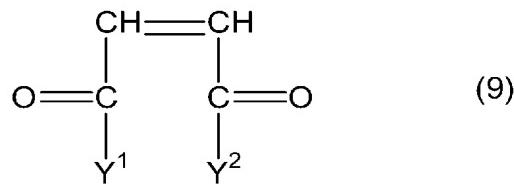
【化8】



【式中、 R^{13} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{14} は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を示す。】

【0039】

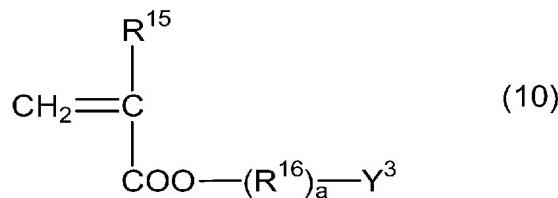
【化9】



【式中、 Y^1 及び Y^2 は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基、又は炭素数 1 ~ 18 のモノアルキルアミノ基を示す。】

【0040】

【化10】



【式中、 R^{15} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{16} は炭素数 2 ~ 18 のアルキレン基を示し、 a は 0 又は 1 を示し、 Y^3 は窒素原子を含有する炭素数 1 ~ 30 の有機基を示す。】

【0041】

【化11】



【式中、 R^{17} は水素原子又はメチル基を示し、 Y^4 は窒素原子を含有する炭素数1～3の有機基を示す。】

一般式(7)中の R^{12} で示される炭素数1～18のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い）が挙げられる。

【0042】

一般式(8)中の R^{14} で示される炭素数1～12の炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等のアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い）；ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基等のアルケニル基（これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でも良い）；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数5～7のシクロアルキル基；メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基等の炭素数6～11のアルキルシクロアルキル基（アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良く、またそのシクロアルキル基への結合位置も任意である）；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基等の炭素数7～12の各アルキルアリール基（アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良く、またそのアリール基への結合位置も任意である）；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等の炭素数7～12のアリールアルキル基（アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良く、またアリール基のアルキル基への結合位置も任意である）などが挙げられる。

【0043】

一般式(9)中の Y^1 及び Y^2 で示される炭素数1～18のアルコキシ基は、炭素数1～18のアルキルアルコールの水酸基から水素原子を除いた残基($-\text{OR}^{18}$ ； R^{18} は炭素数1～18のアルキル基)である。 R^{18} で表される炭素数1～18のアルキル基としては、一般式(7)中の R^{12} で示される炭素数1～18のアルキル基の説明において例示されたアルキル基が挙げられる。

【0044】

一般式(9)中の Y^1 及び Y^2 で示される炭素数1～18のモノアルキルアミノ基は、炭素数1～18のモノアルキルアミンのアミノ基から水素原子を除いた残基($-\text{NHR}^{19}$ ； R^{19} は炭素数1～18のアルキル基)である。 R^{19} で表される炭素数1～18のアルキル基としては、一般式(7)中の R^{12} で示される炭素数1～18のアルキル基の説明において例示されたアルキル基が挙げられる。

【0045】

一般式(10)中、 R^{16} で示される炭素数2～18のアルキレン基としては、具体的

には、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ベンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基、トリデシレン基、テトラデシレン基、ペンタデシレン基、ヘキサデシレン基、ヘプタデシレン基、オクタデシレン基等のアルキレン基（これらアルキレン基は直鎖状でも分枝状でも良い）などが挙げられる。

【0046】

一般式（10）中のY³及び一般式（11）中のY⁴は、それぞれ窒素原子を含有する炭素数1～30の有機基である。Y³及びY⁴で示される有機基が有する窒素原子の数は特に制限されないが、好ましくは1個である。また、Y³及びY⁴で示される有機基の炭素数は、前述の通り1～30であり、好ましくは1～20、より好ましくは1～16である。

【0047】

Y³及びY⁴で示される有機基としては、酸素原子を更に含有する基であることが好ましく、また、環を有する基であることが好ましい。特に、スラッジ抑制性、耐摩耗性及び摩擦特性の点から、Y³及びY⁴で示される有機基が酸素原子を含む環を有していることが好ましい。また、Y³及びY⁴で示される有機基が環を有する基である場合、その環は脂肪族環又は芳香族環のいずれであってもよいが、脂肪族環であることが好ましい。更に、Y³及びY⁴で示される有機基が有する環は、スラッジ抑制性、耐摩耗性及び摩擦特性の点から、6員環であることが好ましい。

【0048】

Y³及びY⁴で示される有機基としては、具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、アニリノ基、トルイジノ基、キシリジノ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、モルホリノ基、ピロリル基、ピロリノ基、ピリジル基、メチルピリジル基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、キノニル基、ピロリドニル基、ピロリドノ基、イミダゾリノ基、ピラジノ基などが挙げられ、これらの中でもモルホリノ基が特に好ましい。

【0049】

上記一般式（7）～（9）で表される化合物の好ましい例としては、炭素数1～18のアルキルアクリレート、炭素数1～18のアルキルメタクリレート、炭素数の2～20のオレフィン、スチレン、メチルスチレン、無水マレイン酸エステル、無水マレイン酸アミド及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0050】

また、上記一般式（10）又は（11）で表される化合物の好ましい例としては、ジメチルアミノメチルメタクリレート、ジエチルアミノメチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、2-メチル-5-ビニルピリジン、モルホリノメチルメタクリレート、モルホリノエチルメタクリレート、N-ビニルピロリドン及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0051】

上記一般式（7）～（9）で表される化合物の中でも、低温性能の点から、モノマー（B-1）としては、一般式（7）で表される化合物が好ましい。一方、モノマー（B-2）としては、スラッジ抑制性、耐摩耗性及び摩擦特性の点から、上記一般式（10）又は（11）で表される化合物の中でも、一般式（10）で表される化合物が好ましい。

【0052】

モノマー（B-1）とモノマー（B-2）とを共重合させるに際し、モノマー（B-1）とモノマー（B-2）との重合比（モル比）は任意であるが、80：20～95：5の範囲内であることが好ましい。また、共重合の反応方法も任意であるが、通常、ベンゾイルパーオキシドなどの重合開始剤の存在下でモノマー（B-1）とモノマー（B-2）とをラジカル溶液重合させることにより、目的の共重合体を容易に且つ確実に得ることができる。得られる共重合体の数平均分子量も任意であるが、好ましくは1,000～1,500,000、より好ましくは10,000～200,000である。

【0053】

(B) 分散型粘度指数向上剤の含有量は、組成物全量基準で、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは2質量%以下である。含有量が10質量%を超えても、含有量に見合うだけのスラッジ抑制性、耐摩耗性及び摩擦特性のさらなる向上は見られず、またせん断による粘度低下が起こりやすくなる傾向にある。また、(C) 分散型粘度指数向上剤の含有量は、組成物全量基準で、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上である。含有量が0.01質量%に満たない場合は、スラッジ抑制性、耐摩耗性及び摩擦特性が低下する傾向にある。

【0054】

本発明の潤滑油組成物は、(A) チオリン酸エステルに加えて、ジハイドロカルビルポリサルファイド、硫化エステル、硫化鉛油、ジチオリン酸亜鉛化合物、ジチオカルバミン酸亜鉛化合物、ジチオリン酸モリブデン化合物、ジチオカルバミン酸モリブデン化合物等の硫黄系摩耗防止剤、あるいはリン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステル、亜リン酸エステル等のリン系摩耗防止剤を更に含有してもよい。

【0055】

ジハイドロカルビルポリサルファイドは、一般にポリサルファイド又は硫化オレフィンと呼ばれる硫黄系化合物であり、好ましくは下記一般式(1)で表される化合物である。

【0056】



[式中、 R^{20} 及び R^{21} は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数3～20の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアルキルアリール基あるいは炭素数6～20のアリールアルキル基を示し、xは2～6、好ましくは2～5の整数を示す。]

硫化エステルとしては、具体的には例えは、牛脂、豚脂、魚脂、菜種油、大豆油などの動植物油脂；不飽和脂肪酸（オレイン酸、リノール酸又は上記の動植物油脂から抽出された脂肪酸類などを含む）と各種アルコールとを反応させて得られる不飽和脂肪酸エステル；及びこれらの混合物などを任意の方法で硫化することにより得られるものが挙げられる。

【0057】

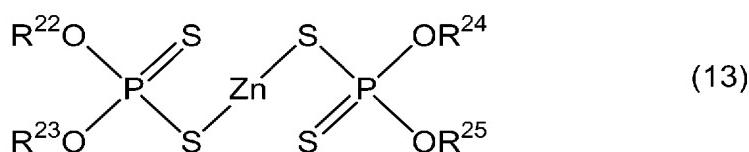
硫化鉛油とは、鉛油に単体硫黄を溶解させたものをいう。単体硫黄としては、塊状、粉末状、溶融液体状等の形態のものがある。

【0058】

ジチオリン酸亜鉛化合物、ジチオカルバミン酸亜鉛化合物、ジチオリン酸モリブデン化合物、及びジチオカルバミン酸モリブデン化合物は、それぞれ下記一般式(13)～(16)で表される。

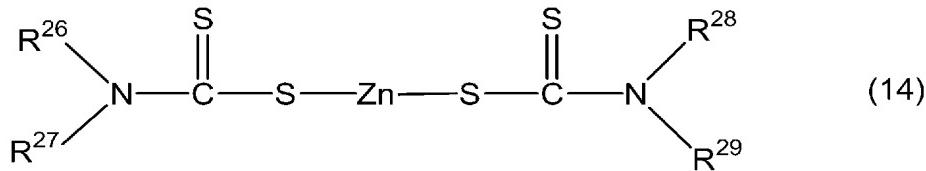
【0059】

【化12】



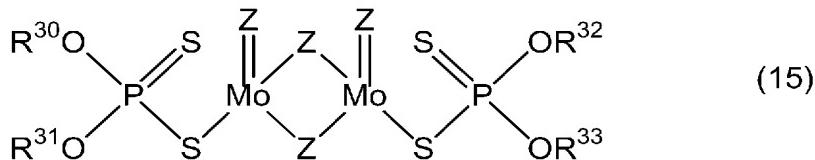
【0060】

【化13】



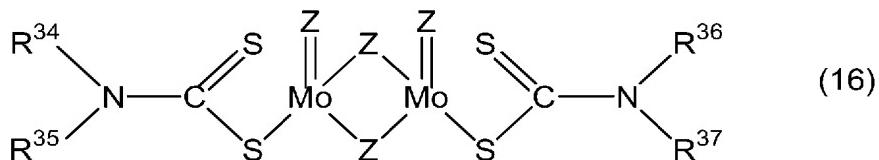
【0061】

【化14】



【0062】

【化15】



【式中、R²²～R³⁷は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数1以上の炭化水素基を表し、Zはそれぞれ酸素原子又は硫黄原子を表す。】

リン酸エステルとしては、具体的には例えば、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリウンデシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリトリデシルホスフェート、トリテトラデシルホスフェート、トリペンタデシルホスフェート、トリヘキサデシルホスフェート、トリヘプタデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、及びキシリニルジフェニルホスフェートなどが挙げられる。

【0063】

酸性リン酸エステルの具体例としては、モノブチルアシッドホスフェート、モノベンチルアシッドホスフェート、モノヘキシルアシッドホスフェート、モノヘプチルアシッドホスフェート、モノオクチルアシッドホスフェート、モノノニルアシッドホスフェート、モノデシルアシッドホスフェート、モノウンデシルアシッドホスフェート、モノドデシルアシッドホスフェート、モノトリデシルアシッドホスフェート、モノテトラデシルアシッドホスフェート、モノペンタデシルアシッドホスフェート、モノヘキサデシルアシッドホスフェート、モノヘプタデシルアシッドホスフェート、ジブチルアシッドホスフェート、ジペンチルアシッドホスフェート、ジオクチルアシッドホスフェート、ジノニルアシッドホスフェート、ジデシルアシッドホスフェート、ジウンデシルアシッドホスフェート、ジドデシルアシッドホスフェート、ジトリデシルアシッドホスフェート、ジテトラデシルアシッドホスフェート、ジペンタデシルアシッドホスフェート、ジヘキサデシルアシッドホスフェート、ジヘプタデシル

アシッドホスフェート、ジオクタデシルアシッドホスフェート、及びジオレイルアシッドホスフェートなどが挙げられる。

【0064】

酸性リン酸エステルのアミン塩としては、前記酸性リン酸エステルのメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシリアルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジベンチルアミン、ジヘキシリルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシリルアミン、トリヘプチルアミン、及びトリオクチルアミンなどのアミンとの塩が挙げられる。

【0065】

塩素化リン酸エステルとしては、トリス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・クロロエチルホスフェート、トリス・クロロフェニルホスフェート、及びポリオキシアルキレン・ビス【ジ(クロロアルキル)】ホスフェートなどが挙げられる。

【0066】

亜リン酸エステルとしては、ジブチルホスファイト、ジベンチルホスファイト、ジヘキシリルホスファイト、ジヘプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジノニルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、ジオレイルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリベンチルホスファイト、トリヘキシリルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリフェニルホスファイト、及びトリクレジルホスファイトなどが挙げられる。

【0067】

なお、上記した硫黄系摩耗防止剤又はリン系摩耗防止剤を(A)チオリン酸エステルの代わりに用いた場合には、スラッジ抑制性の低下、摩擦係数の上昇及びそれによるシンダー鳴き防止性の低下などが起こりやすくなり、本発明の潤滑油組成物と同様の効果を得ることができない。

【0068】

また、本発明に係る(A)、(B)成分の共存下で硫黄系摩耗防止剤又はリン系摩耗防止剤を使用する場合も、摩擦係数の上昇やスラッジ抑制性の悪化のおそれがあるため、硫黄系摩耗防止剤及びリン系摩耗防止剤の含有量は、組成物全量基準で、5質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以下であることがさらにより好ましく、これらの摩耗防止剤を含有しないことが最も好ましい。

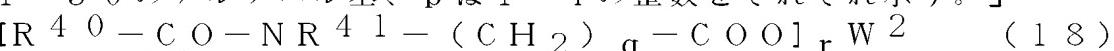
【0069】

本発明の潤滑油組成物は、上記所定の基油、(A)成分、(B)成分、並びに必要に応じて(C)成分を含有してなるものであるが、摩擦特性の更なる向上、並びにその摩擦特性向上効果の持続性の向上などの点から、(D)下記一般式(17)～(19)で表される化合物を更に含有することが好ましい。

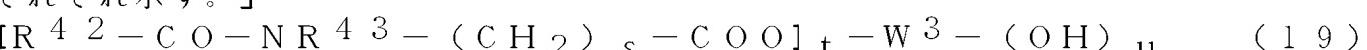
【0070】



[式中、R³⁸は炭素数6～30のアルキル基又は炭素数6～30のアルケニル基、R³⁹は炭素数1～4のアルキル基、W¹は水素原子、炭素数1～30のアルキル基又は炭素数1～30のアルケニル基、pは1～4の整数をそれぞれ示す。]



[式中、R⁴⁰は炭素数6～30のアルキル基又は炭素数6～30のアルケニル基、R⁴¹は炭素数1～4のアルキル基、W²はアルカリ金属又はアルカリ土類金属原子、sは1～4の整数、rはW²がアルカリ金属原子の場合は1、アルカリ土類金属原子の場合は2をそれぞれ示す。]



【式中、R⁴₂は炭素数6～30のアルキル基又は炭素数6～30のアルケニル基、R⁴₃は炭素数1～4のアルキル基、W³は2価以上の多価アルコールの水酸基を除いた残基、sは1～4の整数、tは1以上の整数、uは0以上の整数をそれぞれ示し、t+uはW³の価数である。】

一般式(17)～(19)中、R³₈、R⁴₀及びR⁴₂はそれぞれ炭素数6～30のアルキル基又は炭素数6～30のアルケニル基を表す。基油への溶解性などの点から、炭素数6以上のアルキル基又はアルケニル基であることが必要であり、炭素数7以上であることが好ましく、炭素数8以上であることがより好ましい。また、貯蔵安定性などの点から、炭素数30以下のアルキル基又はアルケニル基であることが必要であり、炭素数24以下であることが好ましく、炭素数20以下であることがより好ましい。このようなアルキル基及びアルケニル基としては、具体的には例えは、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペントデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基等のアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い）；ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペントデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基、イコセニル基等のアルケニル基（これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でも良く、また二重結合の位置も任意である）等が挙げられる。

【0071】

一般式(17)～(19)中、R³₉、R⁴₁及びR⁴₃はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基を表す。貯蔵安定性などの点から、炭素数4以下のアルキル基であることが必要であり、炭素数3以下であることが好ましく、炭素数2以下であることがより好ましい。一般式(17)～(19)中、p、q及びsはそれぞれ1～4の整数を表す。貯蔵安定性などの点から、4以下の整数であることが必要であり、3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましい。

【0072】

一般式(17)中、W¹は水素原子、炭素数1～30のアルキル基又は炭素数1～30のアルケニル基を表す。W¹が表すアルキル基又はアルケニル基としては、貯蔵安定性などの点から炭素数30以下であることが必要であり、炭素数20以下であることが好ましく、炭素数10以下であることがより好ましい。このようなアルキル基又はアルケニル基としては、具体的には例えは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い）；エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペントニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基等のアルケニル基（これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でも良く、また二重結合の位置も任意である）等が挙げられる。また、耐スラッジ性に優れるなどの点から、アルキル基であることが好ましい。Xとしては、摩擦特性が向上する、摩擦特性効果の持続性が向上するなどの点から、水素、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数1～20のアルケニル基であることが好ましく、水素または炭素数1～20のアルキル基であることがより好ましく、水素または炭素数1～10のアルキル基であることがさらにより好ましい。

【0073】

一般式(18)中、W²はアルカリ金属原子又はアルカリ土類金属原子を表し、具体的には例えは、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等が挙げられる。これの中でも、摩擦特性効果の持続性の向上の点から、アルカリ土類金属が好ましい。一般式(18)中、rはW²がアルカリ金属原子の場合は1を示し、W²がアルカリ土類金属原子の場合は2を示す。

【0074】

一般式(19)中、W³は2価以上の多価アルコールの水酸基を除いた残基を表す。このような多価アルコールとしては、具体的には例えは、エチレングリコール、プロピレン

ゲリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2-オクタンジオール、1, 8-オクタンジオール、イソプレングリコール、3-メチル-1, 5-ペニタングリオール、ソルバイト、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ダイマージオール等の2価のアルコール；グリセリン、2-(ヒドロキシメチル)-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 3-ペニタントリオール、2-メチル-1, 2, 3-プロパントリオール、2-メチル-2, 3, 4-ブタントリオール、2-エチル-1, 2, 3-ブタントリオール、2, 3, 4-ペニタントリオール、2, 3, 4-ヘキサントリオール、4-プロピル-3, 4, 5-ヘプタントリオール、2, 4-ジメチル-2, 3, 4-ペニタントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペニタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の3価アルコール；ペニタエリスリトール、エリスリトール、1, 2, 3, 4-ペニタンテトロール、2, 3, 4, 5-ヘキサンテトロール、1, 2, 4, 5-ペニタンテトロール、1, 3, 4, 5-ヘキサンテトロール、ジグリセリン、ソルビタン等の4価アルコール；アドニトール、アラビトール、キシリトール、トリグリセリン等の5価アルコール；ジペニタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、イジトール、イノシトール、ダルシトール、タロース、アロース等の6価アルコール；ポリグリセリン又はこれらの脱水縮合物等が挙げられる。

【0075】

一般式(19)中、tは1以上の整数、uは0以上の整数であり、かつt+uはW³の価数と同じである。つまり、W³の多価アルコールの水酸基のうち、全てが置換されても良く、その一部のみが置換されても良い。

【0076】

(D)成分は、上記一般式(17)～(19)の中から選ばれる少なくとも1種の化合物であるが、摩擦特性効果の持続性の向上などの点から、一般式(17)及び(18)の中から選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。また、一般式(17)～(19)の中から選ばれる1種の化合物のみを単独で使用しても良く、2種以上の化合物の混合物を使用しても良い。

【0077】

本発明の潤滑油組成物における(D)成分の含有量は、組成物全量基準で、好ましくは5質量%以下、より好ましくは2質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。含有量が5質量%を超えた場合、含有量に見合うだけの摩擦特性のさらなる向上はみられず、貯蔵安定性が低下することから好ましくない。また、(D)成分の含有量は、組成物全量基準で、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.003質量%以上、更に好ましくは0.005質量%以上である。(D)成分の含有量が0.001質量%に満たない場合は、摩擦特性の向上効果がみられないため好ましくない。

【0078】

また、本発明の油圧作動油組成物は、摩擦特性の更なる向上、並びにその摩擦特性向上効果の持続性の向上などの点から、(E)下記一般式(20)で表される化合物を更に含有することが好ましい。

【0079】



〔式中、R³³は炭素数7～29のアルキル基、炭素数7～29のアルケニル基又は一般式(21)で表される基を示す。〕

【0080】



〔式中、R⁴⁵は炭素数1～20のアルキル基又は水素原子を示す。〕

一般式(20)中、R⁴⁴は炭素数7～29のアルキル基、炭素数7～29のアルケニル基または一般式(21)で表される基を示す。R⁴⁴で示されるアルキル基の炭素数は、基油への溶解性などの点から、7以上であることが好ましく、9以上であることがより好

ましい。また、貯蔵安定性などの点から、アルキル基の炭素数は、29以下であることが好ましく、22以下であることがより好ましく、19以下であることが更に好ましい。このようなアルキル基としては、具体的には例えは、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基等（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い）が挙げられる。

【0081】

R⁴⁴で示されるアルケニル基の炭素数は、基油への溶解性などの点から、7以上であることが好ましく、9以上であることがより好ましい。また、貯蔵安定性などの点から、アルケニル基の炭素数は、29以下であることが好ましく、22以下であることがより好ましく、19以下であることが更に好ましい。このようなアルケニル基としては、具体的には例えは、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基等（これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でも良い）が挙げられる。

【0082】

一般式（21）中、R⁴⁵は炭素数1～20のアルキル基または水素原子を表す。R⁴⁵で示されるアルキル基の炭素数は、貯蔵安定性などの点から、20以下であることが好ましく、19以下であることがより好ましく、15以下であることが更に好ましい。また、基油への溶解性などの点から、アルキル基の炭素数は、3以上であることが好ましく、5以上であることがより好ましい。また、R⁴⁵がアルキル基の場合において、その置換位置は任意であるが、摩擦特性の向上効果により優れる点からパラ位またはメタ位であることが好ましく、パラ位であることがより好ましい。一般式（20）において、R⁴⁴は上記したように、炭素数7～29のアルキル基であっても、炭素数7～29のアルケニル基であっても、一般式（21）で表される基であっても良いが、摩擦特性により優れるなどの点から、一般式（21）で表される基であることが好ましい。

【0083】

本発明の潤滑油組成物において、(E)成分の含有量は任意であるが、多量に配合すると耐スラッジ性が低下する恐れがあることから、組成物全量基準で、5質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以下であることがさらにより好ましい。一方、摩擦特性の向上効果を十分に発揮させるなどの点から、組成物全量基準で、0.001質量%以上であることが好ましく、0.003質量%以上であることがより好ましく、0.005質量%以上であることがさらにより好ましい。

【0084】

また、本発明の潤滑油組成物は、(F)エポキシ化合物を更に含有することができる。(F)エポキシ化合物としては、下記(F-1)～(F-8)に示す化合物が挙げられる。

- (F-1) フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物
- (F-2) アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物
- (F-3) グリシジルエステル型エポキシ化合物
- (F-4) アリルオキシラン化合物
- (F-5) アルキルオキシラン化合物
- (F-6) 脂環式エポキシ化合物
- (F-7) エポキシ化脂肪酸モノエステル
- (F-8) エポキシ化植物油。

【0085】

(F-1) フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、フェニルグリシジルエーテル又はアルキルフェニルグリシジルエーテルが例示できる。ここでいうアルキルフェニルグリシジルエーテルとは、炭素数1～13のアルキル基を1～3個有するものが挙げられ、中でも炭素数4～10のアルキル基を1個有するもの、例えはn

一ブチルフェニルグリシジルエーテル、i-ブチルフェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ペンチルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテル等が好ましいものとして例示できる。

【 0 0 8 6 】

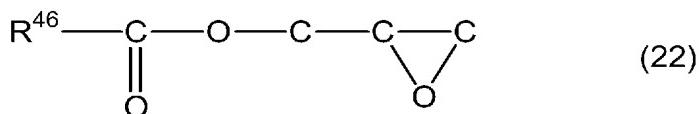
(F-2) アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル等が例示できる。

[0 0 8 7]

(F-3) グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、具体的には下記一般式(2)：

[0 0 8 8]

【化 1 6】



[式中、R⁴⁻⁶は炭素数1~18の炭化水素基を表す]

で表される化合物が挙げられる。

[0 0 8 9]

上記式(22)中、 R^{4-6} は炭素数1～18の炭化水素基を表すが、このような炭化水素基としては、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数5～7のシクロアルキル基、炭素数6～18のアルキルシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～18のアルキルアリール基、炭素数7～18のアリールアルキル基等が挙げられる。この中でも、炭素数5～15のアルキル基、炭素数2～15のアルケニル基、フェニル基及び炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルフェニル基が好ましい。

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 9 & 0 \end{bmatrix}$$

グリシジルエステル型エポキシ化合物の中でも、好ましいものとしては、具体的には例えば、グリシジル-2,2-ジメチルオクタノエート、グリシジルベンゾエート、グリシジル-tert-ブチルベンゾエート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等が例示できる。

[0 0 9 1]

(F-4) アリルオキシラン化合物としては、具体的には、1, 2-エポキシスチレン、アルキル-1, 2-エポキシスチレン等が例示できる。

[0 0 9 2]

(F-5) アルキルオキシラン化合物としては、具体的には、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシノナン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシウンデカン、1, 2-エポキシドデカン、1, 2-エポキシトリデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシペンタデカン、1, 2-エポキシヘキサデ

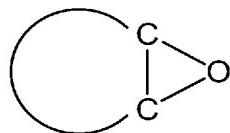
カン、1, 2-エポキシヘプタデカン、1, 1, 2-エポキシオクタデカン、2-エポキシノナデカン、1, 2-エポキシイコサン等が例示できる。

【0093】

(F-6) 脂環式エポキシ化合物としては、下記一般式(23)：

【0094】

【化17】



(23)

で表される化合物のように、エポキシ基を構成する炭素原子が直接脂環式環を構成している化合物が挙げられる。

【0095】

(F-6) 脂環式エポキシ化合物としては、具体的には、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポキシシクロヘキサン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、エキソ-2, 3-エポキシノルボルナン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)-スピロ(1, 3-ジオキサン-5, 3'-)-[7]オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、4-(1'-メチルエポキシエチル)-1, 2-エポキシ-2-メチルシクロヘキサン、4-エポキシエチル-1, 2-エポキシシクロヘキサン等が例示できる。

【0096】

(F-7) エポキシ化脂肪酸モノエステルとしては、具体的には、エポキシ化された炭素数12~20の脂肪酸と炭素数1~8のアルコール又はフェノール、アルキルフェノールとのエステル等が例示できる。特にエポキシステアリン酸のブチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニル及びブチルフェニルエステルが好ましく用いられる。

【0097】

(F-8) エポキシ化植物油としては、具体的には、大豆油、アマニ油、綿実油等の植物油のエポキシ化合物等が例示できる。

【0098】

これらのエポキシ化合物の中でも、より熱・加水分解安定性を向上させることができるところから、フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステルが好ましく、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物がより好ましい。

【0099】

(F) エポキシ化合物を本発明の潤滑油組成物に含有させる場合、その含有量は特に制限されないが、組成物全量基準で、好ましくは0.1~5.0質量%、より好ましくは0.2~2.0質量%である。

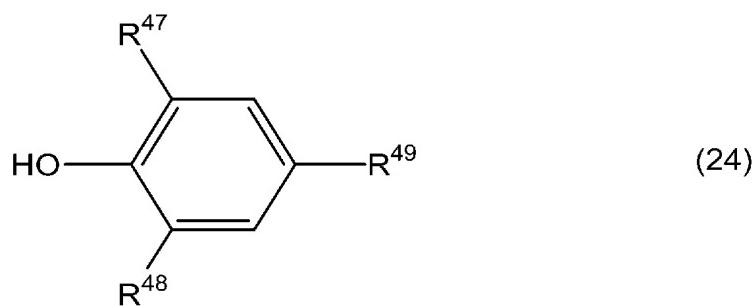
【0100】

また、本発明の潤滑油組成物は、酸化安定性及びスラッジ抑制性の点から、(G) フェノール系酸化防止剤及び/又は(H) アミン系酸化防止剤を更に含有することが好ましい。

【0101】

(G) フェノール系酸化防止剤としては、潤滑油の酸化防止剤として用いられる任意のフェノール系化合物が使用可能であり、特に限定されるものではないが、下記一般式(24)又は(25)で表されるアルキルフェノール化合物が好ましい。

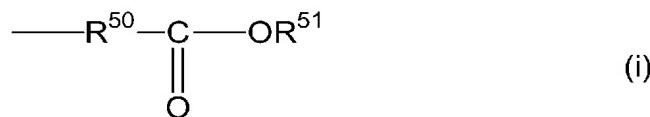
【0102】
【化18】



(24)

〔式中、R⁴⁷は炭素数1～4のアルキル基を示し、R⁴⁸は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、R⁴⁹は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、あるいは下記一般式(i)又は(ii)で表される基を示す。〕

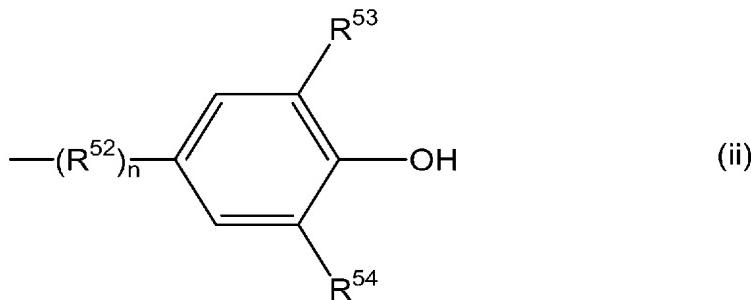
【0103】
【化19】



(i)

〔式中、R⁵⁰は炭素数1～6のアルキレン基を示し、R⁵¹は炭素数1～24のアルキル基又はアルケニル基を示す。〕

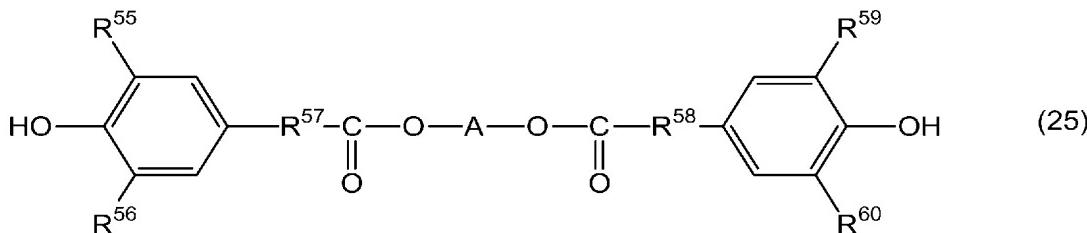
【0104】
【化20】



(ii)

〔式中、R⁵²は炭素数1～6のアルキレン基を示し、R⁵³は炭素数1～4のアルキル基を示し、R⁵⁴は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す。〕

【0105】
【化21】



(25)

〔式中、R⁵₅及びR⁵₉は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数1～4のアルキル基を示し、R⁵₆及びR⁶₀は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、R⁵₇及びR⁵₈は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数1～6のアルキレン基を示し、Aは炭素数1～18のアルキレン基又は下記一般式(iii)で表される基を示す。〕

【0106】



(式中、R⁶₁及びR⁶₂は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数1～6のアルキレン基を示す。)】

一般式(24)中のR⁴₇としては、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられるが、酸化安定性に優れる点から、tert-ブチル基が好ましい。また、R⁵₃としては、水素原子または上述したような炭素数1～4のアルキル基が挙げられるが、酸化安定性に優れる点から、メチル基またはtert-ブチル基が好ましい。

【0107】

一般式(24)中のR⁴₉が炭素数1～4のアルキル基である場合、R⁴₉としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられるが、酸化安定性に優れる点から、メチル基またはエチル基であるのが好ましい。

【0108】

一般式(24)で表されるアルキルフェノール化合物の中で、R⁴₉が炭素数1～4のアルキル基である場合の化合物として特に好ましいものは、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール及びこれらの混合物等である。

【0109】

一般式(24)中のR⁴₉が一般式(i)で表される基である場合において、一般式(i)中のR⁵₀で示される炭素数1～6のアルキレン基は、直鎖状でも分枝状であっても良く、具体的には例えば、メチレン基、メチルメチレン基、エチレン基(ジメチレン基)、エチルメチレン基、プロピレン基(メチルエチレン基)、トリメチレン基、直鎖又は分枝のブチレン基、直鎖又は分枝のペンチレン基、直鎖又は分枝のヘキシレン基等が挙げられる。

【0110】

一般式(24)で示される化合物が少ない反応工程で製造できる点で、R⁵₀は炭素数1～2のアルキレン基、具体的には例えば、メチレン基、メチルメチレン基、エチレン基(ジメチレン基)等であることがより好ましい。

【0111】

一方、一般式(i)のR⁵₁で示される炭素数1～24のアルキル基またはアルケニル基としては、直鎖状でも分枝状でも良く、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基等のアルキル基(これらのアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い)；ビニル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ペントニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、オクタデカジエニル基、ノナデセニル基、イコセニル基、ヘンイコセニル基、ドコセニル基、トリコセニル基、テトラコセニル基等のアルケニル基(これらのアルケニル基は直鎖状でも分枝状でも良く、また二重結合の位置も任意である)；等が挙げられる。

【0112】

R₅¹としては、基油に対する溶解性に優れる点から、炭素数4～18のアルキル基、具体的には例えは、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基（これらのアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い）が好ましく、炭素数6～12の直鎖状または分枝状アルキル基がより好ましく、炭素数6～12の分枝状アルキル基が特に好ましい。

【0113】

一般式(24)で表されるフェノール化合物の中で、R₄⁹が一般式(i)で表される基である場合の化合物としては、一般式(i)におけるR₅⁰が炭素数1～2のアルキレン基であり、R₅¹が炭素数6～12の直鎖状または分枝状アルキル基であるものがより好ましく、一般式(i)におけるR₅⁰が炭素数1～2のアルキレン基であり、R₅¹が炭素数6～12の分枝状アルキル基であるものが特に好ましい。

【0114】

好ましい化合物をより具体的に例示すると、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸n-ヘキシル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸イソヘキシル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸n-ヘプチル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸イソヘプチル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸イソオクチル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸2-エチルヘキシル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸n-ノニル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸イソノニル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸n-デシル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸イソデシル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸n-ウンデシル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸イソウンデシル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸n-ドデシル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸イソドデシル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸n-ヘキシル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸イソヘキシル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸n-ヘプチル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸イソヘプチル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸n-オクチル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸イソオクチル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸2-エチルヘキシル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸n-ノニル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸イソノニル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸n-デシル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸イソデシル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸n-ウンデシル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸イソウンデシル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸n-ドデシル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸イソドデシル、(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸n-ヘキシル、(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸イソヘキシル、(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸n-ヘプチル、(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸イソヘプチル、(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸n-オクチル、(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸イソオクチル、(3,5-

ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) 酢酸2-エチルヘキシル、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) 酢酸n-ノニル、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) 酢酸イソノニル、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) 酢酸n-デシル、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) 酢酸イソデシル、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) 酢酸n-ウンデシル、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) 酢酸イソウンデシル、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) 酢酸n-ドデシル、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) 酢酸イソドデシル、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸n-ヘキシル、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸イソヘキシル、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸n-ヘプチル、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸イソヘプチル、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸n-オクチル、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸イソオクチル、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸2-エチルヘキシル、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸n-ノニル、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸イソノニル、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸n-デシル、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸イソデシル、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸n-ウンデシル、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸イソウンデシル、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸n-ドデシル、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸イソドデシル、及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0115】

一般式(24)中のR^{4 9}が一般式(i i)で表される基である場合において、一般式(i i)中のR^{5 2}は炭素数1~6のアルキレン基を示す。このアルキレン基としては、直鎖状でも分枝状であっても良く、具体的には例えば、上記R^{5 0}の説明において例示した各種アルキレン基が挙げられる。一般式(24)の化合物が少ない反応工程で製造できることやその原料が入手しやすいことから、R^{4 1}は炭素数1~3のアルキレン基、具体的には例えば、メチレン基、メチルメチレン基、エチレン基(ジメチレン基)、エチルメチレン基、プロピレン基(メチルエチレン基)、トリメチレン基等がより好ましい。また、一般式(i i)中のR^{4 2}としては、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられるが、酸化安定性に優れる点から、tert-ブチル基が好ましい。また、R^{4 3}としては、水素原子または上述したような炭素数1~4のアルキル基が挙げられるが、酸化安定性に優れる点から、メチル基またはtert-ブチル基が好ましい。

【0116】

一般式(24)で表されるアルキルフェノール化合物の中で、R^{4 9}が一般式(i i)で表される基である場合の化合物として、好ましいものを具体的に例示すると、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 2-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 2-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 3-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0117】

一方、上記の一般式(25)において、R^{5 5}及びR^{5 9}は同一でも異なっていてもよ

く、それぞれ炭素数1～4のアルキル基、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等を示すが、酸化安定性に優れる点から、ともにtert-ブチル基であるのが好ましい。また、R⁴₅及びR⁴₉は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は上述したような炭素数1～4のアルキル基が挙げられるが、酸化安定性に優れる点から、それぞれ個別に、メチル基またはtert-ブチル基であるのが好ましい。

【0118】

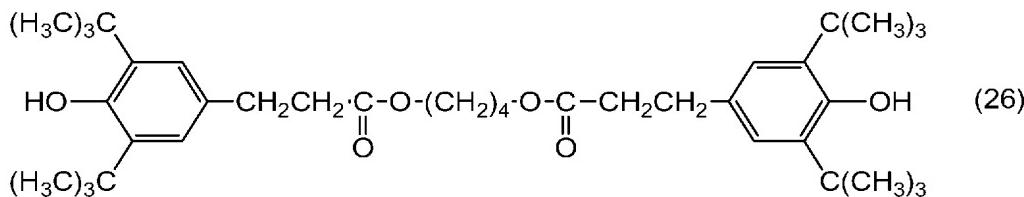
また、一般式(25)中のR⁵₇及びR⁵₈を示す炭素数1～6のアルキレン基としては、直鎖状でも分枝状であっても良く、具体的には、それぞれ個別に、R⁴₇の説明において例示した各種アルキレン基が挙げられる。一般式(26)で表される化合物が少ない反応工程で製造できる点およびその原料の入手が容易である点で、R⁵₇及びR⁵₈はそれぞれ個別に、炭素数1～2のアルキレン基、具体的には例えば、メチレン基、メチルメチレン基、エチレン基(ジメチレン基)等がより好ましい。

【0119】

また、一般式(25)において、Xで示される炭素数1～18のアルキレン基としては、具体的には例えば、メチレン基、メチルメチレン基、エチレン基(ジメチレン基)、エチルメチレン基、プロピレン基(メチルエチレン基)、トリメチレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基、トリデシレン基、テトラデシレン基、ペンタデシレン基、ヘキサデシレン基、ヘptaデシレン基、オクタデシレン基等(これらのアルキレン基は直鎖状でも分枝状でも良い)が挙げられるが、原料入手の容易さ等から、炭素数1～6のアルキレン基、具体的には例えば、メチレン基、メチルメチレン基、エチレン基(ジメチレン基)、エチルメチレン基、プロピレン基(メチルエチレン基)、トリメチレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等(これらのアルキレン基は直鎖状でも分枝状でも良い)がより好ましく、エチレン基(ジメチレン基)、トリメチレン基、直鎖ブチレン基(テトラメチレン基、直鎖ペンチレン基(ペンタメチレン基)、直鎖ヘキシレン基(ヘキサメチレン基)等の炭素数2～6の直鎖アルキレン基が特に好ましい。一般式(25)で表されるアルキルフェノール化合物の中で、Aが炭素数1～18のアルキレン基である場合の化合物として特に好ましいものは、下記の式(26)で示される化合物である。

【0120】

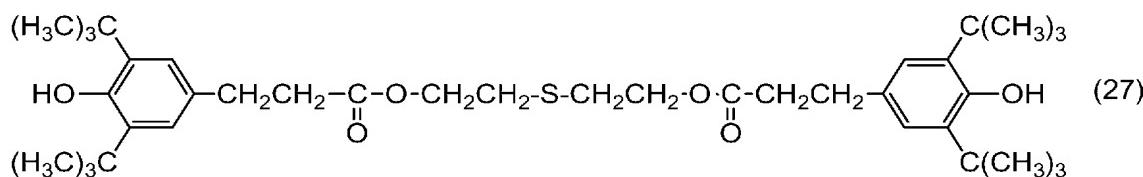
【化22】



また、一般式(25)中のAが一般式(i i i)で表される基である場合において、一般式(i i i)中のR⁵₀及びR⁵₁で示される炭素数1～6のアルキレン基は、直鎖状でも分枝状であっても良く、具体的には、それぞれ個別に、先にR⁴₇について上述したような各種アルキレン基が挙げられる。一般式(25)の化合物を製造する際の原料が入手しやすいことから、R⁵₀及びR⁵₁は、それぞれ個別に、炭素数1～3のアルキレン基、具体的には例えば、メチレン基、メチルメチレン基、エチレン基(ジメチレン基)、エチルメチレン基、プロピレン基(メチルエチレン基)、トリメチレン基等であるのがより好ましい。一般式(19)で表されるアルキルフェノールの中で、Aが一般式(i i i)で表される基である場合の化合物として特に好ましいものは、下記の式(27)で示される化合物である。

【0121】

【化 2 3】



また、当然のことではあるが、本発明の（G）成分としては、一般式（24）、（25）で表されるアルキルフェノール化合物の中から選ばれる1種の化合物を単独で用いても良く、さらには、上記の中から選ばれる2種以上の化合物の任意混合割合での混合物等を用いても良い。

【0 1 2 2】

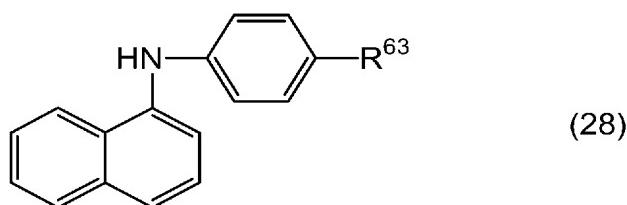
(G) フェノール系酸化防止剤の含有量は、組成物全量基準で、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。含有量が3質量%を超えても、含有量に見合うだけの酸化安定性、スラッジ生成抑制効果のさらなる向上は見られず、また基油に対する溶解性が低下する傾向にある。一方、(G) フェノール系酸化防止剤の含有量は、組成物全量基準で、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.2質量%以上である。含有量が0.01質量%に満たない場合は、その添加による潤滑油組成物の酸化安定性やスラッジ生成抑制性の向上効果が不十分となる傾向にある。

【0 1 2 3】

また、(H) アミン系酸化防止剤としては、潤滑油の酸化防止剤として用いられる任意のアミン系化合物が使用可能であり、特に限定されるのもではないが、例えば、下記一般式（28）で表されるフェニル- α -ナフチルアミン又は下記一般式（29）で表されるp, p'-ジアルキルジフェニルアミンの中から選ばれる1種又は2種以上の芳香族アミンが好ましいものとして挙げられる。

【0 1 2 4】

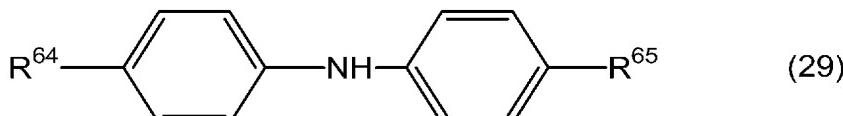
【化 2 4】



〔式中、R⁶³は水素原子又は炭素数1～16のアルキル基を示す。〕

【0 1 2 5】

【化 2 5】



〔式中、R⁶⁴及びR⁶⁵は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数1～16のアルキル基を示す。〕

フェニル- α -ナフチルアミンを表す上記一般式（28）中、R⁶³は水素原子または炭素数1～16の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基を示している。R⁶³の炭素数が1

6を超える場合には分子中に占める官能基の割合が小さくなり、酸化防止能力が弱くなる恐れがある。R⁶のアルキル基としては、具体的には例えは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシ基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基等（これらのアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い）が挙げられる。

【0126】

一般式（28）で表される化合物の中でもR⁶がアルキル基である場合は、基油に対するそれ自身の酸化生成物の溶解性に優れる点から、炭素数8～16の分枝アルキル基が好ましく、さらに炭素数3又は4のオレフィンのオリゴマーから誘導される炭素数8～16の分枝アルキル基がより好ましい。ここでいう炭素数3又は4のオレフィンとしては、具体的にはプロピレン、1-ブテン、2-ブテン及びイソブチレンが挙げられるが、基油に対するそれ自身の酸化生成物の溶解性に優れる点から、プロピレンまたはイソブチレンが好ましい。

【0127】

本発明における（H）成分として上記一般式（28）で表されるフェニル-α-ナフチルアミンを用いる場合、R⁶としては水素分子またはイソブチレンの2量体から誘導される分枝オクチル基、プロピレンの3量体から誘導される分枝ノニル基、イソブチレンの3量体から誘導される分枝ドデシル基、プロピレンの4量体から誘導される分枝ドデシル基若しくはプロピレンの5量体から誘導される分枝ペンタデシル基が特に好ましく、水素分子またはイソブチレンの2量体から誘導される分枝オクチル基、イソブチレンの3量体から誘導される分枝ドデシル基若しくはプロピレンの4量体から誘導される分枝ドデシル基が特に好ましい。

【0128】

一般式（28）で表されるフェニル-α-ナフチルアミンとして、R⁶がアルキル基であるN-p-アルキルフェニル-α-ナフチルアミンを用いる場合、このN-p-アルキルフェニル-α-ナフチルアミンとしては市販のものを用いても良い。またフェニル-α-ナフチルアミンと炭素数1～16のハロゲン化アルキル化合物、炭素数2～16のオレフィン、または炭素数2～16のオレフィンオリゴマーとフェニル-α-ナフチルアミンをフリーデル・クラフツ触媒を用いて反応させることにより、容易に合成することができる。この際のフリーデル・クラフツ触媒としては、具体的には例えは、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化鉄などの金属ハロゲン化物；硫酸、リン酸、五酸化リン、フッ化ホウ素、酸性白土、活性白土などの酸性触媒；などを用いることができる。

【0129】

一方、p,p'-ジアルキルジフェニルアミンを表す上記一般式（29）中、R⁶及びR⁶は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数1～16のアルキル基を示す。R⁶及びR⁶の一方又は双方が水素原子の場合にはそれ自身が酸化によりスラッジとして沈降する恐れがあり、一方、炭素数が16を超える場合には分子中に占める官能基の割合が小さくなり、酸化防止能力が弱くなる恐れがある。

【0130】

R⁶及びR⁶としては、具体的には例えは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシ基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基等（これらのアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い）が挙げられる。これらの中でもR¹⁸及びR¹⁹としては、基油に対するそれ自身の酸化生成物の溶解性に優れる点から、炭素数3～16の分枝アルキル基が好ましく、さらに炭素数3または4のオレフィン、またはそのオリゴマーから誘導される炭素数3～16の分枝アルキル基がより好ましい。ここでいう炭素数3または4のオレフィンとしては、具体的にはプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン等が挙げられるが、それ自身の酸化生成物の潤滑油基油に対する溶解性に優れる点から、プロピレン又はイソブチレンが好ましい。

【0131】

本発明における(H)成分として上記一般式(29)で表されるp,p'-ジアルキルジフェニルアミンを用いる場合、R⁶4及びR⁶5としては、プロピレンから誘導されるイソプロピル基、イソブチレンから誘導されるtert-ブチル基、プロピレンの2量体から誘導される分枝ヘキシル基、イソブチレンの2量体から誘導される分枝オクチル基、プロピレンの3量体から誘導される分枝ノニル基、イソブチレンの3量体から誘導される分枝ドデシル基、プロピレンの4量体から誘導される分枝ドデシル基またはプロピレンの5量体から誘導される分枝ペントデシル基が特に好ましく、イソブチレンから誘導されるtert-ブチル基、プロピレンの2量体から誘導される分枝ヘキシル基、イソブチレンの2量体から誘導される分枝オクチル基、プロピレンの3量体から誘導される分枝ノニル基、イソブチレンの3量体から誘導される分枝ドデシル基またはプロピレンの4量体から誘導される分枝ドデシル基が特に好ましい。

【0132】

一般式(29)で表されるp,p'-ジアルキルジフェニルアミンとしては市販のものを用いても良い。また一般式(28)で表されるフェニル- α -ナフチルアミンと同様に、ジフェニルアミンと炭素数1~16のハロゲン化アルキル化合物、炭素数2~16のオレフィン、または炭素数2~16のオレフィンまたはこれらのオリゴマーとジフェニルアミンをフリーデル・クラフツ触媒を用いて反応させることにより、容易に合成することができる。この際のフリーデル・クラフツ触媒としては、具体的には例えば、フェニル- α -ナフチルアミン合成の際に列挙したような金属ハロゲン化物や酸性触媒等が用いられる。また、当然のことではあるが、本発明の(H)成分としては、一般式(28)、(29)で表される芳香族アミンの中から選ばれる1種の化合物を単独で用いても良く、さらには、上記の中から選ばれる2種以上の化合物の任意混合割合での混合物等を用いても良い。

【0133】

(H)アミン系酸化防止剤の含有量は、組成物全量基準で、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。含有量が3質量%を超えると、含有量に見合うだけの酸化安定性及びスラッジ生成抑制性のさらなる向上は見られず、また基油に対する溶解性が低下する傾向にある。一方、(H)アミン系酸化防止剤の含有量は、組成物全量基準で、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上%、更に好ましくは0.2質量%以上である。(H)成分の含有量が0.01質量%に満たない場合は、その添加による酸化安定性やスラッジ生成抑制性の向上効果が不十分となる傾向にある。

【0134】

また、本発明の潤滑油組成物においては、その性能を更に向上させる目的で、必要に応じて、(B)分散型粘度指数向上剤以外の粘度指数向上剤や清浄分散剤、さび止め剤、金属不活性化剤、流動点降下剤、消泡剤等に代表される各種添加剤を単独で、または数種類組み合わせて更に含有させても良い。

【0135】

(B)分散型粘度指数向上剤以外の粘度指数向上剤としては、具体的には、各種メタクリル酸エステルから選ばれる1種または2種以上のモノマーの共重合体若しくはその水添物、エチレン- α -オレフィン共重合体(α -オレフィンとしてはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン等が例示できる)若しくはその水素化物、ポリイソブチレン若しくはその水添物、スチレン-ジエン水素化共重合体及びポリアルキルスチレン等の、いわゆる非分散型粘度指数向上剤等が例示できる。また、(B)分散型粘度指数向上剤以外の清浄分散剤としては、アルケニルコハク酸イミド、スルホネート、フェネート、サリシレート等が例示できる。本発明においては、これらの粘度指数向上剤の中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を、任意の量で含有させることができるが、通常、その含有量は、組成物全量基準で0.01~1.0質量%であるのが望ましい。

【0136】

さび止め剤としては、具体的には、脂肪酸金属塩、ラノリン脂肪酸金属塩、酸化ワック

ス金属塩等の金属石けん類；ソルビタン脂肪酸エステル等の多価アルコール部分エステル類；ラノリン脂肪酸エステル等のエステル類；カルシウムスルホネート、バリウムスルフォネート等のスルフォネート類；酸化ワックス；アミン類；リン酸；リン酸塩等が例示できる。本発明においては、これらのさび止め剤の中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を、任意の量で含有させることができるが、通常、その含有量は、組成物全量基準で0.01～1質量%であるのが望ましい。

【0137】

金属不活性化剤としては、具体的には、ベンゾトリアゾール系、チアジアゾール系、イミダゾール系化合物等が例示できる。本発明においては、これらの金属不活性化剤の中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を、任意の量で含有させることができると、通常、その含有量は、組成物全量基準で0.001～1質量%であるのが望ましい。

【0138】

流動点降下剤としては、具体的には、各種アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルから選ばれる1種または2種以上のモノマーの共重合体若しくはその水添物等が例示できる。本発明においては、これらの流動点降下剤の中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を、任意の量で含有させることができると、通常、その含有量は、組成物全量基準で0.01～5質量%であるのが望ましい。

【0139】

消泡剤としては、具体的には、ジメチルシリコーン、フルオロシリコーン等のシリコーン類が例示できる。本発明においては、これらの消泡剤の中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を、任意の量で含有させることができると、通常、その含有量は、組成物全量基準で0.001～0.05質量%であるのが望ましい。

【0140】

本発明の潤滑油組成物の動粘度は特に制限されないが、摩擦特性、冷却性（熱除去性）に優れ、かつ攪拌抵抗による摩擦ロスが少ない等の点から、40℃における動粘度は、好ましくは $5 \sim 1,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、より好ましくは $7 \sim 500 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、更に好ましくは $10 \sim 200 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。また、本発明の潤滑油組成物の粘度指数は特に制限されないが、高温における油膜低下の抑制等の点から、好ましくは80～500、より好ましくは100～300である。さらにその流動点も任意であるが、冬期におけるポンプ始動性等の点から、通常、その流動点は、好ましくは−5℃以下、より好ましくは−15℃以下である。

【0141】

本発明の潤滑油組成物は、例えば、油圧作動油、タービン油、圧縮機油、ギヤ油、すべり案内油、軸受油等として使用することができる。それらの用途の中でも、射出成形機、工作機械、建設機械、製鉄設備、産業用ロボット、油圧エレベータ等の油圧機器用の油圧作動油として使用した場合に、より優れた効果を発揮することができる。

【実施例】

【0142】

以下、実施例及び比較例に基づき本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0143】

【実施例1～5、比較例1～9】

実施例1～5及び比較例1～9においては、それぞれ以下に示す基油及び添加剤を用いて表1～3に示す組成を有する潤滑油組成物を調製した。

【0144】

基油：

基油1：パラフィン系高度溶剤精製基油（40℃における動粘度： $46.1 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数100）

基油2：パラフィン系水素化分解基油（40℃における動粘度： $46.1 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、

粘度指数 125)

(A) リン含有カルボン酸化合物

A 1 : β -ジチオホスフォリル化プロピオン酸

A 2 : β -ジチオホスフォリル化プロピオン酸 エチルエステル

(B) 分散型粘度指数向上剤:

B 1 : 炭素数 1 ~ 18 のアルキルメタクリレート (90 mol %) とモルホリノエチルメタクリレート (10 mol %) との共重合体 (数平均分子量: 80,000)

B 2 : 炭素数 1 ~ 18 のアルキルメタクリレート (90 mol %) とベンゾイルアミノメタクリレート (10 mol %) との共重合体 (数平均分子量: 70,000)

(C) チオリン酸エステル

C 1 : トリフェニルホスフォロチオネート

(D) 一般式 (17) ~ (19) で表される化合物

D 1 : N-オレオイルサルコシン

(E) 一般式 (20) で表される化合物

E 1 : ノニルフェノキシ酢酸

(G) フェノール系酸化防止剤

G 1 : ジ-tert-ブチル-p-クレゾール

(H) アミン系酸化防止剤

H 1 : ジオクチルジフェニルアミン

その他の添加剤:

K 1 : ジオクチルジチオリン酸亜鉛

K 2 : トリクレジルホスフェート

K 3 : 炭素数 1 ~ 18 のアルキルメタクリレートの単独重合体 (数平均分子量: 150,000)

K 4 : ポリブテニルコハク酸無水物とテトラエチレンペンタミンとの反応により得られるモノタイプポリブテニルコハク酸イミド

K 5 : カルシウム ジノニルナフタレンスルホネート (50 質量% 溶液、キャリアオイル: パラフィン系溶剤精製鉱油、溶液の塩基価: 170 mg KOH/g)。

【0145】

〔熱安定度試験〕

実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 9 の各潤滑油組成物について、JIS K 2540 に規定する「潤滑油熱安定度方法」に準じ、容量 50 ml のビーカーに試料油 50 ml を採取し、鉄及び銅のコイル状触媒を加え、140 °C の空気恒温槽で一定期間 (10 日、20 日) 热安定性試験を行った。試験後の試料油をフィルターでろ過し、試料油中のスラッジ量を測定した。得られた結果を表 1 ~ 3 に示す。

【0146】

〔SRV(微小往復動摩擦)試験〕

実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 9 の各潤滑油組成物について、SRV 試験を行い、摩擦特性を評価した。より具体的には、図 1 に示すように、ディスク 1 とその上面に配置されたボール 2 との点接触領域に試料油を塗布し、ボール 2 に鉛直下向き (図中の矢印 A) に荷重を加えながらボール 2 をディスク 1 の上面に沿う方向 (図中の矢印 B) に相対的に往復動させた。このときの摩擦係数をディスク 1 保持器 (図示せず) に取り付けたロードセル (図示せず) により測定した。ディスク 1 としては直径 25 mm、厚さ 8 mm の SPC C 材製のものを用い、また、ボール 2 としては直径 10 mm の SPCC 材製のものを用いた。また、ボール 2 に加える荷重は 1,200 N、ボール 2 の振幅は 1 mm、周波数は 50 Hz、温度は 80 °C とした。得られた結果を表 1 ~ 3 に示す。

【0147】

〔抗乳化性試験〕

実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 8 の各潤滑油組成物について、JIS K 2520 に規定する「石油製品 - 潤滑油 - 抗乳化性試験方法」に準じ、試験温度 54 °C で抗乳化性を評

価した。得られた結果を表1～3に示す。なお、表中の数値は、油層(m1)－水層(m1)－乳化層(m1)(経過時間(分))を意味する。

【0148】

「耐摩耗性試験】

実施例1～5及び比較例1～9の各潤滑油組成物について、ASTM D 2882に規定されたベーンポンプ試験を実施し、試験前後のベーン及びリングの重量を計測し、摩耗量を測定した。試験時間は100時間とした。得られた結果を表1～3に示す。

【0149】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
組成 [質量%]	基油1	98.85	-	-	-	-
	基油2	-	98.75	98.50	98.55	98.35
	A1	0.05	0.05	-	-	-
	A2	-	-	0.30	0.30	0.30
	B1	0.30	0.30	-	-	-
	B2	-	-	0.30	0.30	0.30
	C1	-	0.10	-	-	0.10
	D1	-	-	-	0.05	0.05
	E1	-	-	0.10	-	0.10
	G1	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
熱安定性 (スラッジ量 [mg/45g])	10日	1.8	1.3	2.3	2.7	1.3
	20日	7.2	5.3	6.8	6.2	6.5
SRV (摩擦係数)		0.116	0.119	0.115	0.113	0.110
抗乳化性		40-40-0(5)	40-40-0(10)	40-40-0(10)	40-40-0(10)	40-40-0(10)
耐摩耗性 (摩耗量 [mg])		13.5	8.3	15.8	13.4	12.2

【0150】

【表 2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
組成 [質量%]	基油 1	98.15	-	-	-	-
	基油 2	-	98.40	98.60	98.60	98.90
	A1	0.05	-	-	-	-
	A2	-	-	-	0.30	0.30
	B1	-	0.30	-	-	-
	B2	-	-	0.30	-	-
	C1	-	-	-	-	-
	G1	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	H1	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	K1	-	0.50	-	-	-
	K2	-	-	0.30	-	-
	K3	0.30	-	-	-	-
	K4	-	-	-	0.30	-
	K5	-	-	-	-	-
熱安定性 (スラッジ量 [mg/45g])	10 日	22.3	15.2	3.3	3.3	12.3
	20 日	48.7	48.3	12.5	8.6	32.7
SRV (摩擦係数)		0.127	0.132	0.124	0.122	0.120
抗乳化性		40-40-0(10)	40-40-0(20)	40-40-0(20)	14-20-46(60)	40-40-0(15)
耐摩耗性 (摩耗量 [mg])		17.5	12.3	22.4	16.5	13.5

【0 1 5 1】

【表 3】

		比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
組成 [質量%]	基油 1	-	-	-	-
	基油 2	98.30	98.90	98.60	98.30
	A1	-	-	-	-
	A2	0.30	-	0.30	0.30
	B1	-	-	-	-
	B2	-	0.30	-	-
	C1	-	-	-	-
	G1	0.50	0.50	0.50	0.50
	H1	0.30	0.30	0.30	0.30
	K1	-	-	-	-
	K2	-	-	-	-
	K3	0.30	-		0.30
	K4	0.30	-	-	-
	K5	-	-	0.30	0.30
熱安定性 (スラッジ量 [mg/45g])	10 日	4.4	2.2	13.6	14.5
	20 日	13.2	5.9	33.8	35.4
SRV (摩擦係数)		0.122	0.120	0.128	0.127
抗乳化性		18-25-37(60)	40-40-0(10)	32-27-16(60)	31-26-23(60)
耐摩耗性 (摩耗量 [mg])		18.7	135.8	19.3	18.4

【図面の簡単な説明】

【0 1 5 2】

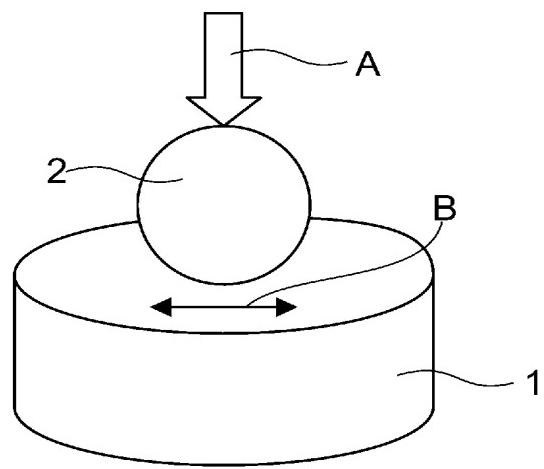
【図 1】 S R V (微小往復動摩擦) 試験におけるディスクとボールとの配置及び動作を説明する図である。

【符号の説明】

【0 1 5 3】

1 … ディスク、 2 … ボール。

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 スラッジ抑制性、耐摩耗性及び摩擦特性の全てを高水準でバランスよく達成することができ、更には水分離性にも優れる潤滑油組成物を提供すること。

【解決手段】 本発明の潤滑油組成物は、鉛油、油脂及び合成油から選ばれる少なくとも1種の基油と、リン含有カルボン酸化合物と、分散型粘度指数向上剤と、を含有することを特徴とする。本発明の潤滑油組成物によれば、水分離性を十分に維持しつつ、高温、高圧下であっても十分な耐摩耗性あるいは更に摩擦特性を発揮することができ、また、使用時間が長期に及んでもスラッジの発生を十分に抑制することができるようになる。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 4 4 4 4

20020628

名称変更

5 0 3 1 5 3 3 5 5

東京都港区西新橋 1 丁目 3 番 1 2 号

新日本石油株式会社